

NÅGRA KOBOLTIAKSALTER.

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM MED TILLSTÅND

AF

VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETEN I LUND,

FÖR FILOSOFISKA GRADENS ERHÅLLANDE,

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

J. M. KROK,

FIL. KAND.,

AUSKULTANT I K. KOMMERSEKOLLEGIUM.

Å KEMISKA AUDITORIUM, LÖRDAGEN D. 27 MAJ 1871

KL. 10 F. M.

LUND,

BERLINGSKA BOKTRYCKERIET,
1871.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552409_0082

Först i början på 1850-talet fästes uppmärksamheten vid de egendomliga föreningar, som uppstå i en ammoniakalisk koboltlösning, då den någon tid utsättes för luftens inverkan. GENTH ¹⁾, CLAUDET och FREMY voro de första, som nästan samtidigt började med dem arbeta.

Det salt, hvilket såväl GENTH som CLAUDET först analyserade, erhöilo de såsom en kristallinisk röd fällning, då en med salmiak i tillräcklig mängd försatt ammoniakalisk lösning af koboltklorur lemnades att stå i luften någon tid samt sedan kokades med saltsyra. Ehuru otvifvelaktigt samma salt (purpureoklorid) varit föremål för deras undersökning, kommo de dock till helt olika uppfattning om dess sammansättning. Den förre skref det $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{NH}^4\text{Cl}$, den sednare $3\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{NH}^2\text{Co}$. För öfrigt sträckte sig deras undersökningar blott till dubbelsalterna med platina-klorid och qvicksilfverklorid samt till några syresalter, hvilka erhöilos genom dubbel sönderdelning med silfversalter, och hvilkas sammansättning tolkades i analogi med deras olika uppfattning af det först undersökta saltet. FREMY'S ²⁾ undersökningar äro deremot vidtomfattande och de fullständigaste, som hitintills blifvit lemnade. Som bekant åtskilde han ej mindre än fem olika grupper af salter och den uppfattning, hvartill han kom så väl öfver dessa salters empiriska sammansättning som ock öfver de villkor, hvarunder de bildas, är i allt väsendtligt densamma än i dag. Några år senare hafva GIBBS ³⁾ och GENTH lemnat en utförlig redogörelse öfver sina arbeten i samma ämne. Föremålet för deras undersökningar voro i synnerhet

¹⁾ Ann. d. Chemie und Pharm. Band. LXXX.

²⁾ ibidem Band. LXXXIII.

³⁾ ibidem Band. CIV.

de mera beständiga luteo- och roseosalterna, hvartill de äfven lade tvenne nya grupper: purpureo- och xanthosalterna.

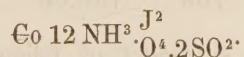
De olika teorier, som inom hela det kemiska området på de senare tjugo åren sökt göra sig gällande, hafva, som tydligt är, lemnat olika tolkningar öfver metallammoniakernas konstitution. Den utförlighet, hvarmed detta ämne af Prof. BLOMSTRAND i *Chemie der Jetztzeit* blifvit behandladt, berättigar mig att här ej därför redogöra. Jag har i denna afhandling sökt hålla mig vid den tolkning, som derstädes af Prof. BLOMSTRAND blifvit gifven. De så kallade ammoniakkoboltsalterna, uppkomna derigenom att koboltoxidulsalter upptaga 6 atomer ammoniak, visa såväl i detta sitt uppkomstsätt som ock i sina egenskaper öfverensstämmelse med flera af de tunga metallernas ammoniakföreningar. Den genom ammoniakens koppling med metallen uppkomna sammansatta radikalen besitter alltid mera positiva egenskaper än metallen och den större lätthet, hvarmed metallen i koppling med ammoniak antager ett högre atomvärde, är äfven en för metallerna i allmänhet gemensam egenskap. På den större eller mindre kraft, hvarmed ammoniakten är förenad med metallen, beror det sedan, huruvida äfven på metallens högre atomvärden kopplingen behålles eller ej.

Uti den fasta föreningen mellan ammoniak och kobolt och uti den deraf följande benägenhet för metallen att antaga ett högre atomvärde ligger i någon mån förklaringen såväl till de olika koboltiakernas uppkomst som ock till deras större eller mindre beständighet. Den uti ammoniakkobolten ingående 2-atomiga kobolten öfvergår således, så snart tillfälle dertill gifves, till 4-atomig under bildning af oxikoboltiak. Som 4-atomig enkel atom förekommer kobolten aldrig utom i koppling med ammoniak. Som 6-atomig dubbelatom uppträder kobolten under vanliga förhållanden högst ogera och har såsom sådan i det närmaste förlorat sin positiva natur, då deremot i förening med ammoniak detta är det normala atomvärdet, hvarom luteo-roseo-purpureo och xanthokoboltiaksalterna bära vittne. Ehuru i fuscokoboltiaksalterna samma 6-atomiga kobolt ingår, äro de dock ej af den beständighet, som de sist omnämnda, de kunna fastner liksom oxikoboltiaksalterna anses som labila föreningar, hvilka uppstå vid ammoniakkoboltsalternas långsamma öfvergång till roseo- och luteokoboltiaksalter. De salter, som så väl FREMY som GIBBS och GENTH gjort till föremål för sina undersökningar, erhöilo de genom att utsätta en ammoniakalisk koboltlösning för luftens oxiderande inverkan. Den långsamhet, hvarmed denna oxidation försiggår, har på sednare tider gifvit upphof till flera metoder för koboltiakernas framställning. Oxi- och fuscokoboltiaksalterna lära svårigen kunna framställas på annat sätt än ofvan nämndt är, då deremot såväl luteo- som purpureo- och

roseosalterna betydligt fortare erhållas, då den ammoniakaliska koboltlösningen behandlas med ett mera verksamt oxidationsmedel. Såsom sådant har E. MILLS ⁴⁾ begagnat sig af öfvermangansyradt kali, mangansuperoxid och klorkalk; C. D. BRAUN ⁵⁾ har i samma afsigt använt blysuperoxid och indigoblått. I ofvan citerade arbete af Prof. BLOMSTRAND lemnar han en redogörelse öfver de resultater han erhållit vid haloidernas inverkan på ammoniaksalterna. Den platodiaminen utmärkande reaktionen att öfvergå till platindiamin genom upptagandet af 2-atomer haloid försiggick här i det afseendet olika, att, samtidigt som haloiden upptogs, antog kobolten sitt normala atomvärde under bildning af luteo- och roseosalter. De salter, som härigenom erhållas, erbjuda dock ett särskilt intresse af den orsak, att tvenne negativa beståndsdelar i dem ingå, och möjlighet är således för handen att genom utbyte af än den ena än den andra af dessa mot andra dylika erhålla en mångfald af nya föreningar. På inrådan af Prof. BLOMSTRAND har jag fortsatt dessa hans arbeten i afsigt att undersöka, dels i hvad mån ett sådant utbyte är möjligt, dels ock med hvilken lätthet redan förut bekanta salter på så sätt kunna erhållas. De af dessa sednare, som i denna afhandling äro upptagne, äro så pass utförligt beskrifna, att jag ej haft något att dertill tillägga; de analytiska uppgifterna äro blott anförda för metodens skull, på hvilken de blifvit framställda.

Analyserna äro, då ej annorlunda omnämnas, på så sätt utförda, att salterna sönderdelats genom kokning med kali, hvarvid ammoniaken uppfångats i saltsyra samt vägts som klorammonium; kobolten, som fullständigt utfaller såsom oxidhydrat, har efter häftig glödgnung beräknats efter formeln Co^6O^7 . Ammoniakens bestämning har på så sätt i de flesta fall utfallit tillräcklig noggrann så ock koboltens, ehuru något för högt resultat erhållits, häntydande på att kobolten vid glödgnung ej helt och hållet öfvergår till Co^6O^7 utan äfven till Co^3O^4 . I den alkaliska lösningen hafva de förekommande syrorna på vanligt sätt blifvit bestämda.

Luteokobolttiakjodidsulfat.



Ofvanstående salt, som utgjort materialet, hvaraf de öfriga luteosalterna blifvit framställda, erhålles ganska lätt och fullkomligt fritt från roseosalter, då en ammo-

⁴⁾ Journal für praktische Chemie 1868.

⁵⁾ Ann. d. Chemie und Pharm. Band. LXVI.

niakalisk lösning af svafvelsyrad koboltoxidul behandlas med en afvägd mängd jod, en atom på hvarje atom kobolt. Innan joden tillsättes, bör dock lösningen vara fullkomligt klar, då i motsatt fall saltet alltid erhålles förorenadt af gröna basiska salter. För att ej erhålla alltför utspädda lösningar bör en tillräcklig mängd svafvelsyrad ammoniumoxid förefinnas i lösningen. Joden tillsättes, under det att lösningen hålles i kokning, då reaktion genast inträder; joden försvinner så småningom, under det att lösningen afsätter en gul bottensats, och efter omkring en half timmas förlopp, då joden blifvit upplöst, är reaktionen fullbordad. Den gula amorf fällningen filtreras från den röda lösningen, tvättas med kallt vatten, hvori den är så godt som fullkomligt olöslig, samt löses i varmt vatten, hvarur den sedan vid afsvalning nästan fullständigt utkristalliserar i mycket små, gula oktaëdriska kristaller.

Anal. 1. 0,39 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,08 Co^6O^7	innehållande	0,064 Co	= 15,64 %
0,32 NH^4Cl	„	0,1017 NH^3	= 26,08 %
0,237 AgJ	„	0,128 J	= 32,82 %
0,235 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,0968 SO^4	= 24,82 %

„ 2. 0,334 gr. gaf:

0,068 Co^6O^7	„	0,05186 Co	= 15,53 %
0,278 NH^4Cl	„	0,0883 NH^3	= 26,32 %
0,203 AgJ	„	0,1097 J	= 32,84 %
0,204 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,085 SO^4	= 25,15 %

Formeln fordrar:

				medium af analyserna.
2 at. Co	418	15,36 %	15,58 %	
12 „ NH^3	204	26,56 %	26,20 %	
2 „ J	254	33,08 %	32,83 %	
2 „ SO^4	192	25,00 %	24,98 %	
	768	100,00	99,59	

Till reaktionsmedel förhåller sig saltet på följande sätt:

Surt och neutralt kromsyradt kali samt *oxalsyradt kali* åstadkomma ej fällningar, så länge lösningen är varm, men vid afsvalning afsätta sig gula kristallinska fällningar, hvilka att döma efter utseendet ej utgöras af jodsvafvelsyradt salt.

Vanligt fosforsyradt natron åstadkommer ej heller straxt någon fällning, men vid afsvalning utkristallisera mycket långa blekgula nålar.

Kiselfluorvätesyra ger genast en gul fällning, fullkomligt olöslig i kokande vatten.

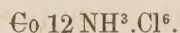
Kaliumjerncyanur och *kaliumjerncyanid* gifva grågröna fällningar, hvilka ej låta filtrera sig utan gå fullständigt genom filtrum.

Qvicksilfverklorid åstadkommer en röd fällning af qvicksilfverjodid.

Cyankalium och *rhodankalium* åstadkomma ej fällningar.

Svafvelsyran utfälles fullständigt af klorbarium och salpetersyrad baryt, men motsvarande klorid och nitrat tyckas ej uppkomma. De analyser, jag anställt öfver produkter på så sätt erhållna, hafva åtminstone ej gifvit sinsemellan öfverensstämmande resultater. Möjligen bildas samtidigt luteojodid och i förra fallet luteoklorid i senare fallet luteonitrat.

Luteokobolttiakklorid.



Löses föregående salt i saltsyrehaltigt vatten, sker upplösning betydligt lättare än i rent vatten, men saltet öfvergår dervid delvis till luteoklorid, hvartill det helt och hållet öfvergår, om lösningen koncentreras öfver vattenbad under tillsats af koncentrerad klorvätesyra i öfverskott.

Anal. 1. 0,207 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,064	Co ⁶ O ⁷	innehållande	0,0465	Co	= 22,52 %
0,246	NH ⁴ Cl	„	0,0782	NH ³	= 37,78 %
0,332	AgCl	„	0,0824	Cl	= 39,66 %

„ 2. 0,524 gr. gaf:

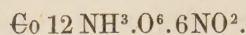
0,152	Co ⁶ O ⁷	„	0,4459	Co	= 22,25 %
0,62	NH ⁴ Cl	„	0,497	NH ³	= 37,85 %
0,834	AgCl	„	0,2063	Cl	= 39,59 %

Formeln fordrar:

2 at.	Co	118	22,06 %	22,38 %
12 „	NH ³	204	38,13 %	37,82 %
6 „	Cl	213	39,81 %	39,63 %
		535	100,00	99,83

medium af
analyserna.

Luteokoboltiaknitrat.



Liksom föregående salt erhålles äfven detta, då det jodsvafvelsyrade saltet i vattenbadsvärme behandlas med salpetersyra i öfverskott. Svårslösligt i salpetersyra, utkristalliserar det samtidigt med jodens utfällning.

Anal. 1. 0,356 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,08 Co^6O^7 innehållande 0,064 Co = 17,19 %

0,327 NH^4Cl „ 0,4039 NH^3 = 29,18 %

„ 2. 0,296 gr. gaf:

0,068 Co^6O^7 „ 0,05486 Co = 17,52 %

0,271 NH^4Cl „ 0,0864 NH^3 = 29,15 %

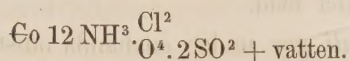
Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	118	17,00 %	17,38 %
12 „ NH^3	204	29,40 %	29,17 %
6 „ NO^3	372	53,60 %	
	694	100,00	

GIBBS och GENTH uppgifva, att saltet ur en lösning fälles af salpetersyra och saltsyra. Tvifvelaktigt är det dock, om saltet i sednare fallet erhålles fritt från luteoklorid, då det dertill fullständigt öfvergår vid uppvärmning med saltsyra i öfverskott. Så erhöles 39,6 % klor i ett prof, erhållet genom nitratets afdunstning öfver vattenbad under tillsats af koncentrerad saltsyra. Omvändt öfvergår luteoklorid fullständigt till nitrat, då den på samma sätt behandlas med öfverskott af salpetersyra.

Äfven luteokoboltiaksulfat erhålles genom att behandla det jodsvafvelsyrade saltet med svafvelsyra. För att få all joden bortskaffad fordras dock ett mycket stort öfverskott af svafvelsyra, äfvensom att afdunstningen drifves långt. Efter syrans afbällning omkristalliserar saltet ur vatten samt erhålles då merändels i långa rombiska prismor. I tvänne analyser, som jag af saltet anställt, erhöles betydligt mera svafvelsyra än som ingår i det neutrala saltet; äfven sinsemellan differerade svafvelsyrebestämningarne rätt mycket. Efter all sannolikhet har det varit blandning af surt och neutralt salt, som varit föremål för min analys. Jag har dock deråt ej egnat den uppmärksamhet, att jag tror mig kunna derom yttra något med bestämdhet.

Luteokobolttiakkloridsulfat.



I det jodsvafvelsyrade saltet är joden ovanligt starkt bunden. Så utdrifves den ej, då saltet uppslamadt i vatten behandlas med brom eller klor, ej heller då dess lösning kokas med brom. Ledes deremot en stark klorgasström genom lösningen, sker reaktion ganska snart. Vätskans färg öfvergår så småningom från ljusgul till mörkröd och vid afdunstning erhålles väl utbildade gulröda kristaller, bestående merändels af tumslånga kvadratiske prismor, stundom ock af kvadratiske oktaëdrar. Anmärkningsvärdt är, att joden ej utfaller, under det att klorein inledes, utan först då lösningen lemnas åt sig sjelf någon tid, afsätter sig joden. Saltet innehåller omkring 15 % vatten, som så småningom bortgår redan vid vanlig värmegrad. Torkadt vid 100°, är saltet vattenfritt samt har då rent gul färg. Analyserna 1 och 2 äro öfver de prismatiske kristallerna, analysen 3 öfver de oktaëdriska.

Anal. 1. 0,63 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,175 Co ⁶ O ⁷	innehållande	0,1334 Co	= 20,52 %
0,702 NH ⁴ Cl	„	0,2234 NH ³	= 34,32 %
0,317 AgCl	„	0,0784 Cl	= 12,06 %
0,516 Ba.O ² .SO	„	0,2126 SO ⁴	= 32,71 %

„ 2. 0,461 gr. gaf:

0,1245 Co ⁶ O ⁷	„	0,0949 Co	= 20,59 %
0,501 NH ⁴ Cl	„	0,1592 NH ³	= 34,51 %
0,223 AgCl	„	0,0552 Cl	= 11,97 %
0,365 Ba.O ² .SO ²	„	0,1504 SO ⁴	= 32,62 %

„ 3. 0,486 gr. gaf:

0,05 Co ⁶ O ⁷	„	0,0381 Co	= 20,50 %
0,202 NH ⁴ Cl	„	0,0642 NH ³	= 34,52 %
0,091 AgCl	„	0,0225 Cl	= 12,09 %
0,148 Ba.O ² .SO ²	„	0,061 SO ⁴	= 32,80 %

Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	118	20,17 %	20,54 %
12 „ NH ³	204	34,87 %	34,45 %
2 „ Cl	71	12,44 %	12,04 %
2 „ SO ⁴	192	32,82 %	32,71 %
	585	100,00	99,74

Surt kromsyradt kali ger ej fällning, så länge lösningen är varm, men vid afsvälning utkristallisera ljusgula blad.

Neutralt kromsyradt kali ger under enahanda omständigheter qvadratiske prismor med oktaëdrisk afstympning.

Vanligt fosforsyradt natron ger efter omskakning en gul kristallinisk fällning.

Oxalsyrad ammoniumoxid åstadkommer genast en ljusgul kristallinisk fällning, hvarvid vätskan blir fullkomligt färglös.

Kiselfluorvätesyra ger ock genast en gul fällning, olöslig i varmt vatten.

Platinaklorid och *quicksilfverklorid* ge gula kristalliniska fällningar.

Zinkklorid ger ej någon fällning, men om en koncentrerad lösning af zinkklorid sättes till en koncentrerad och varm lösning af luteosaltet, stelnar lösningen till en i smala nålar kristalliserande massa. Åter upplöst samt lemnad att afdunsta utan värme, utkristalliserar luteosaltet för sig, men afdunstad öfver vattenbad framkommer dubbelföreningen åter.

SCHIFF ⁶⁾ redogör för ett salt med samma sammansättning som det ofvannämnda med den skillnad, att en molekyel vatten äfven efter torkningen skulle i det ingå. Det sätt, hvarpå han framställt det, som ock den beskrifning han deröfver lemnar, gör det troligt, att det blott varit en blandning af luteoklorid och luteosulfat, hvarmed han arbetat. Han blandade nemligen varma lösningar af luteoklorid och luteosulfat i en sådan proportion, att blandningens sammansättning motsvarade det sökta saltet. Då det salt, som vid afsvälning afsatte sig, innehöll 5 Cl på 4 SO⁴, omkristalliserades det ur svafvelsyrehaltigt vatten, hvarvid han erhöll små gula kristaller, hvilkas sammansättning han ansåg vara den ofvannämnda.

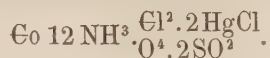
Han omnämmer dessutom, att saltets lösning sönderdelas vid kokning samt att det i och för analys måste torkas i en ammoniakatmosfer. Intetdera har jag funnit förhållandet vara med det af mig analyserade saltet. GIBBS' och GENTH' uppgift att luteoklorid och luteosulfat äro isomorfa, anser SCHIFF härröra från bildningen af ofvannämnda salt. Kristallernas utseende tillåta dock ej någon förvexling vare sig med kloriden eller sulfatet.

Äfven af detta salt har det ej lyckats mig att erhålla några derivater genom att utfälla svafvelsyran med salpetersyrad baryt, brombarium eller jodbarium. Att åtminstone genom fällning med jodbarium samtidigt luteojodid och luteoklorid bildas, derom erhöll jag fullkomlig visshet. De kristaller, som först afsatte sig, befunnos nemligen utgöras af ren jodid, boroende på jodidens svårlöslighet. I de salter, jag sedan

⁶⁾ Ann. d. Chemie und Pharm. Band. CXXIII.

erhöll vid successiv afdunstning aftog, jodhalten i samma mån som klorhalten tilltog, till dess slutligen ren luteoklorid erhöles.

Luteokoboltsulfatklordqvicksilfverklord.



Ofvanstående förening utfaller genast som en ljusgul kristallinsk fällning, då qvicksilfverklord sättes till en lösning af föregående salt.

Qvicksilfveroxiden och kobolttoxiden, hvilka vid saltets sönderdelning med kali erhållas tillsammans, lösas i saltsyra, hvarur qvicksilfret utfälles med vätesvafva samt väges som svafvelqvicksilfver.

Anal. 1. 0,368 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,195	NH ⁴ Cl innehållande	0,0649	NH ³ =	16,84	%
0,15	HgS	„	0,1293	Hg =	35,13 %
0,246	AgCl	„	0,0608	Cl =	16,54 %
0,15	Ba.O ² .SO ²	„	0,0648	SO ⁴ =	16,79 %

„ 2. 0,518 gr. gaf:

0,268	NH ⁴ Cl	„	0,0852	NH ³ =	16,46 %
0,21	HgS	„	0,181	Hg =	34,95 %
0,339	AgCl	„	0,0838	Cl =	16,18 %
0,213	Ba.O ² .SO ²	„	0,0877	SO ⁴ =	16,93 %

Formeln fordrar:

medium af
analyserna.

2 at. Co	118	10,48	%	
12 „ NH ³	204	18,10	%	16,65 %
2 „ Hg	400	35,50	%	35,04 %
6 „ Cl	213	18,89	%	16,36 %
2 „ SO ⁴	192	17,03	%	16,86 %
	4127	400,00		

Någon annan formel än den ofvannämnda låter svårligen tänka sig, ehuru såväl ammoniak- som klorbestämningarne utfallit väl låga. Orsaken härtill kan måhända sökas uti bildningen af någon qvicksilfveramidförening, som ej fullständigt sönderdelats af kali. Genom en längre tids kokning med kali i öfverskott kunna bättre resultater erhållas, ehuru ej fullt exakta. Saltet löses ej märkbart i rent vatten, men efter

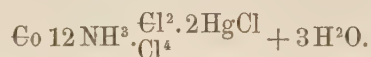
tillsats af något syra löses det lätt vid uppvärmning samt utkristalliserar vid afsvälning i små prismor.

Kiselfluorvätesyra ger en ljusgul fällning.

Ammoniak ger en hvit fällning (qvicksilfrets reaktion).

Kromsyradt kali, oxalsyrad ammoniumoxid samt *vanligt fosforsyradt natron* åstadkomma ej fällningar i den sura lösningen.

Luteokoboltiakloridqvicksilfverklorid.



Utfälles svafvelsyran med klorbarium ur en saltsyrelösning af föregående salt, erhålles efter afdunstning ett gult salt med ofvanstående sammansättning.

Anal. 1. 0,606 gr. gaf:

0,33 NH ⁴ Cl	innehållande	0,4049 NH ³	= 47,32 %
0,75 AgCl	„	0,4855 Cl	= 30,64 %
0,25 HgS	„	0,2455 Hg	= 35,56 %

„ 2. 0,344 gr.

0,468 NH ⁴ Cl	„	0,0534 NH ³	= 47,47 %
0,384 AgCl	„	0,095 Cl	= 30,55 %
0,427 HgS	„	0,4095 Hg	= 35,20 %

Formeln fordrar:

				medium af analyserna.
2 at. Co	118	40,43 %		
10 „ NH ³	204	48,03 %	47,25 %	
2 „ Hg	400	35,37 %	35,38 %	
10 „ Cl	355	34,44 %	30,58 %	
3 „ H ² O	54	4,76 %		
	1134	100,00		

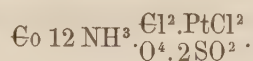
Saltet är lösligt i varmt vatten samt utkristalliserar derur i långa nålar.

Qvicksilfverklorid ger genast en gul fällning.

Platinaklorid ger först efter omskakning en gul fällning.

För öfrigt förhåller sig saltet till reaktionsmedel såsom föregående salt.

Luteokobolttiaksulfatkloridplatinaklorid.



Vid tillsats af platinaklorid till det klorsvafvelsyrade saltet erhålles, såframt lösningen ej är allt för mycket utspädd, genast en gul kristallinisk fällning.

Saltet sönderdelades vid analyseringen dels på vanligt sätt genom kokning med kali dels ock genom smältning med kali. I förra fallet erhöles platina såväl bland kobolten som i den alkaliska lösningen, i sednare fallet gick ej någon platina i lösningen. Platinan skildes från kobolten med vätesvafvel samt vägdes som metallisk platina. Den platina, som var i lösningen, fälldes med vätesvafvel, först sedan klören och svafvelsyran blifvit utfällda. Kobolten och platinan bestämdes dessutom i ett särskildt prof genom upphettning med svafvelsyra.

Anal. 1. 0,433 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,29	NH ⁴ Cl innehållande	0,0925	NH ³ =	21,37 %
0,349	AgCl	„	0,0863	Cl = 19,94 %
0,09	Pt			= 20,78 %
0,247	Ba.O ² .SO ²	„	0,0893	SO ⁴ = 20,65 %

„ 2. 0,499 gr. gaf:

0,182	AgCl	„	0,045	Cl = 22,62 %
0,043	Pt			= 21,61 %
0,4	Ba.O ² .SO ²	„	0,0442	SO ⁴ = 20,70 %

„ 3. 0,208 gr. gaf:

0,069	Co.O ² .SO ²	„	0,0263	Co = 12,70 %
0,044	Pt			21,45 %

Formeln fordrar:

				medium af analyserna.
2 at.	Co	118	12,77 %	12,70 %
12 „	NH ³	204	22,07 %	21,37 %
1 „	Pt	197,4	21,33 %	21,48 %
2 „	SO ⁴	192	20,77 %	20,67 %
6 „	Cl	213	23,04 %	21,28 %
		924,4	100,00	97,20

Då klören bestämdes i analysen 1, utföll jemte klor silver äfven en del platina, efter all sannolikhet såsom ett dubbelsalt mellan platinaklorid och klor silver.

tinaföreningen skildes med ammoniak från klor-silfret samt togs bland den öfriga platinan. Härigenom uppkom en förlust på klor, hvaraf den ringa klorhalten tro-
ligen härrörde.

Saltet är mycket svårlöst i rent vatten; i surt vatten löses det vid uppvärm-
ning lätt samt utkristalliserar i långa smala prismor.

*Oxalsyrdt kali, vanligt fosforsyrdt natron, kaliumjerncyranur och kalium-
jerncyranid* åstadkomma ej fällningar hvarken i sur eller ammoniakalisk lösning.

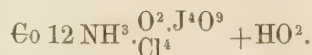
Kromsyrdt kali ger ej fällning, så länge lösningen är sur, men vid tillsats
af ammoniak uppkommer genast en svagt gul, som lätt åter upplöses i syra.

De salter, som erhållas genom svafvelsyrans utfällning med barytsalter, har jag
ej analyserat. De äro efter all sannolikhet sammansatta i analogi med föregående salt.

I lösningen, sedan svafvelsyran blifvit utfälld med klorbarium, gaf qvicksilfver-
klorid genast en gul fällning. Det låg nära till hands att antaga fällningens sam-
mansättning vara $\text{Co } 12 \text{ NH}_3 \text{ Cl}^6 \text{ PtCl}^2_4 \text{ HgCl}$. Så var dock ej förhållandet. I en platinabe-
stämning, som jag deröfver verkställt, erhöles blott omkring 4 % platina, då formeln
fordrar omkring 40 %.

Antagandet af kloreus uppträdande såsom amfogent verkande dubbelatom och
den häraf följande likheten mellan amfidsalternas och klordubbelsalternas samman-
sättningar lemna en osökt förklaring öfver relativa mängden af klorkoboltiak och
metallklorid uti klorkoboltiakernas dubbelsalter med metallklorider. Dessa salters sam-
mansättning lemna å sin sida ett vackert stöd för detta antagandes riktighet. Så
ingå luteokloriden, xanthokloriden och det ofvanbeskrifna klor-svafvelsyrade luteosal-
tet föreningar med respektive 3, 2 och 4 platinaklorid, beroende på klorhalten uti
koboltiaksaltet.

Luteokoboltiakkloridjodat.



Vid klor-s inverkan på det jodsvafvelsyrade luteosaltet erhöles motsvarande klor-
svafvelsyrade salt, i den händelse klor ej längre inleddes i lösningen, än till dess
den antagit en mörkröd färg. Fortsätter man med att inleda klor, så aftager lös-
ningens mörkröda färg allt mer och mer och öfvergår slutligen till svagt gul.
Sedan lösningen blifvit koncentrerad öfver vattenbad, utkristalliserar vid afsvälning
ett ljusgult salt i mycket långa smala nålar, med ett från de öfriga luteosalterna
ganska skiljaktigt utseende. Saltet sönderdelades i och för analys på vanligt sätt

genom kokning med kali. För bestämmandet af jodsyran och kloreu togs silfverfällningen på vägdt filtrum samt analyserades sedan på så sätt, att den i ett glaströr först upphettades i luften, då 91,16 procent af förlusten angaf syremängden, sedan i klorgas, då af förlusten såväl joden som kloreu beräknades; som kontrollerande bestämning gjordes slutligen äfven en vägning efter upphettning i vätgas.

Anal. 1. 0,706 gr., torkadt vid 100° gaf:

0,1 Co⁶O⁷ innehållande 0,0763 Co = 40,80 %
 0,385 NH⁴Cl „ 0,1223 NH³ = 47,32 %
 1,003 silfverfällning.

„ 2. 0,285 gr. gaf:

0,04 Co⁶O⁷ „ 0,0305 Co = 40,70 %
 0,157 NH⁴Cl „ 0,0499 NH³ = 47,54 %
 0,407 silfverfällning.

Af denna silfverfällning invägdes 0,397 gr., som förlorade i vigtt

vid upphettning i luft 0,0455

„ „ i klorgas 0,082

„ „ i vätgas 0,064

På hela silfverfällningen blir således vigtsförlusten

vid upphettning i luft 0,0466

„ „ i klorgas 0,084

„ „ i vätgas 0,0656;

här af erhålles

0,4467 J = 40,90 %

0,042 O = 44,73 %

0,0358 Cl = 42,56 %

Anal. 3. 0,358 gr. gaf:

0,052 Co⁶O⁷ innehållande 0,0396 Co = 44,05 %

0,195 NH⁴Cl „ 0,062 NH³ = 47,32 %

0,508 silfverfällning.

Deraf invägdes 0,132 gr., som förlorade i vigtt

vid upphettning i luft 0,015

„ „ i klorgas 0,029.

Beräknadt på hela silfverfällningen blir förlusten

vid upphettning i luft 0,05772

„ „ i klorgas 0,1116;

häraf erhålles

$$0,1549 \text{ J} = 43,27 \%$$

$$0,0519 \text{ O} = 14,79 \%$$

$$0,04049 \text{ Cl} = 11,31 \%$$

Af samma silfverfällning invägdes 0,188 gr.

$$\text{Förlusten vid upphettning i luft} \quad 0,021$$

$$\text{,, ,, ,, i klorgas} \quad 0,044.$$

Beräknadt på hela silfverfällningen blir förlusten

$$\text{vid upphettning i luft} \quad 0,0567$$

$$\text{,, ,, i klorgas} \quad 0,1108.$$

Häraf erhålles

$$0,1538 \text{ J} = 42,96 \%$$

$$0,051 \text{ O} = 14,25 \%$$

$$0,0442 \text{ Cl} = 11,50 \%$$

Formeln fordrar:

par:				medium af analyserna.
2 at.	Co	118	10,12 %	10,85 %
12 „	NH ³	204	17,50 %	17,39 %
4 „	J	508	43,57 %	42,37 %
11 „	O	176	15,09 %	14,59 %
4 „	Cl	142	12,17 %	11,79 %
1 „	H ² O	18	1,55 %	
		1166	100,00	

Blott hälften af det använda jodsvafvelsyrade saltet öfvergår på så sätt uti ifrågavarande jodsyrate salt, den andra hälften förblifver klorsvafvelsyradt salt, huru länge man än inleder klor, samt utkristalliserar, sedan det jodsyrate saltet först afsatt sig. Sättes deremot en tillräcklig mängd jod, vare sig till det jodsvafvelsyrate eller till det klorsvafvelsyrate saltet, innan klor inledes, så erhålles endast jodsyradt salt. Efter all sannolikhet öfvergår äfven luteokloriden, nitraten och sulfaten, behandlade på samma sätt med jod och klor, till jodsyradt salt. Jag har dock ej häröfver gjort något försök.

Saltet löses med sur reaktion i varmt vatten. Kokadt med starka syror, utkristalliserar jodsyran.

Neutralt kromsyradt kali ger en gul fällning, bestående af långa, gula nålar.

Surt kromsyradt kali ger en gul kristallinisk fällning, ej nålformig.

Vanligt fosforsyradt natron och *oxalsyrad ammoniumoxid* åstadkomma ej fällningar.

Kiselfluorvätesyra ger efter omskakning en gul kristallinisk fällning.

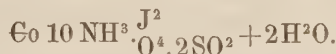
Kaliumjernercyanur ger en grön gul kristallinisk fällning.

Kaliumjernercyanid ger en gul, nålformig fällning.

Platinaklorid åstadkommer ej någon fällning.

Qvicksilfverklorid ger genast en gul fällning, som vid analysering befans vara dubbelsaltet af luteoklorid och qvicksilfverklorid: $\text{Co } 12 \text{ NH}^3 \cdot \text{Cl}^6 \cdot 6 \text{ HgCl}$.

Roseokoboltiakjodidsulfat.



Som förut nämnt är, erhöles vid en ammoniakalisk koboltlösningens behandling med jod förutom det olösliga luteosaltet äfven en röd lösning. Koncentreras denna genom frivillig afdunstning, afsätter sig en röd kristallinisk massa, genom hvars omkristallisering ur ammoniakaliskt vatten, hvari den är betydligt mera lösligt än i rent vatten, bättre kristaller erhållas än vid första afdunstningen. Kristallerna äro mycket små, tyckas vara kvadratiske oktaëdrar. Lösningen kan ej afdunstas öfver vattenbad, åtminstone ej så länge den ännu luktar ammoniak, då i så fall samtidigt något luteosalt bildas.

Anal. 1. 0,488 gr., torkadt vid 100° gaf:

0,4	Co ⁶ O ⁷ innehållande	0,07627	NH ³ = 15,61 %
0,336	NH ⁴ Cl	0,1068	NH ³ = 21,89 %
0,296	AgJ	0,1599	J = 32,76 %
0,298	Ba.O ² .SO ²	0,1224	SO ⁴ = 25,06 %

„ 2. 0,776 gr. gaf:

0,162	CO ⁶ O ⁷	0,1235	Co = 15,94 %
0,536	NH ⁴ Cl	0,1705	NH ³ = 21,97 %
0,472	AgJ	0,255	J = 32,94 %
0,474	Ba.O ² .SO ²	0,1953	SO ⁴ = 25,17 %

Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	118	15,33 %	15,76 %
10 „ NH ³	170	22,08 %	21,93 %
2 „ J	254	32,99 %	32,85 %
2 „ SO ⁴	192	24,93 %	25,16 %
2 „ H ² O	36	4,67 %	
	770	100,00	

Surt och neutralt kromsyradt kali och oxalsyrad ammoniumoxid samt vanligt fosforsyradt natron åstadkomma ej fällningar.

Kaliumjerncyanur och kaliumjerncyanid gifva grågrön grumling.

Kiselfluorvätesyra ger ej någon fällning.

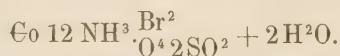
Utfälles svafvelsyran med klorbarium, erhålles en lösning som vid upphettning genast sönderdelas. Afdunstad utan värme afsätter den ej kristaller, utan en smutsig amorf massa erhålles.

Om joden jemnt utfälles med salpetersyrlig silfveroxid, borde svafvelsyradt xanthosalt erhållas, så framt den uppfattning af xanthosalternas sammansättning, som numera är gällande, är den riktiga. Den lösning, som erhöles, afvek dock i sina reaktioner så mycket ifrån en lösning af xanthosaltet, att man svårigen kan antaga, att xanthosaltet deri ingick. Den bibehöll helt och hållet roseosaltets färg samt utvecklade salpetersyrlighet, så snart en droppe syra tillsattes. Vid uppvärming sönderdelades den genast; vid frivillig afdunstning inträdde likaledes sönderdelning så småningom.

GIBBS och GENTH, hvilka först underkastade xanthosalterna noggrann undersökning, skrefvo dem: $\text{NO}^2 \cdot 5\text{NH}^3 \text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{R}$ (R = syra) samt ansågo NO^2 såväl som 5NH^3 vara i koppling med kobolten. BRAUN ⁷⁾ har sedermera tillfullo visat att en equivalent syre mera uti dem ingår, samt uppfattade dem tillfölje deraf såsom roseosalter, hvari en tredjedel af syran utgjordes af salpetersyrlighet. Denna åsigt har sedermera blifvit den allmänt gällande.

Den ovanliga beständigheten hos xanthosalterna, uppfattade såsom salpetersyrliga salter, äfvensom ofvannämnde reaktion tyckas tala för en återgång till den af GIBBS' och GENTH gifna uppfattningen, i så måtto modifierad, att nitryl i stället för kväfoxid anses i radikalen ingå; härtill kommer ock det faktum att det är det δ -atomiga kväfvets förening med kobolt, hvilken i synnerhet beständighet tillkommer.

Roseokoboltiakbromidsulfat.



Joden uti föregående salt är ej på långt när så starkt bunden som uti motsvarande luteosalt. Ej allenast af klor utan äfven af brom utdrifves den. För att få all joden utdrifven af brom måste dock lösningen, sedan bromen blifvit tillsatt, flitigt omröras samt någon tid lemnas på ett lagom varmt ställe. Sedan joden blif-

⁷⁾ Ann. d. Chemie und Pharm. Band. CXXXII.

vit fränfiltrerad, koncentreras lösningen genom frivillig afdunstning, då röda kvadrat-oktaëdriska kristaller afsätta sig, större än det motsvarande jodsaltets. Vid afdunstning öfver vattenbad sönderdelas merändels lösningen, under det att koboltoxid utfaller.

Anal. 1. 0,382 gr., torkadt vid 100° gaf:

0,092 Co^6O^7	innehållande	0,07	Co = 18,32 %
0,3 NH^4Cl	„	0,0953	NH^3 = 24,94 %
0,22 AgBr	„	0,0936	Br = 24,50 %
0,287 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,4169	SO^4 = 30,60 %

„ 2. 0,365 gr. gaf:

0,0865 Co^6O^7	„	0,0659	Co = 18,06 %
0,282 NH^4Cl	„	0,0896	NH^3 = 24,57 %
0,206 AgBr	„	0,0877	Br = 24,03 %
0,254 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,4046	SO^4 = 28,66 %

„ 3. 0,465 gr. gaf:

0,409 Co^6O^7	„	0,0834	Co = 17,87 %
0,367 NH^4Cl	„	0,4166	NH^3 = 25,07 %
0,26 AgBr	„	0,4106	Br = 23,78 %
0,324 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,433	SO^4 = 28,60 %

Formeln fördrar:

				medium af analyserna.
2 at. Co	118	17,46 %		18,08 %
10 „ NH^3	170	25,14 %		24,86 %
2 „ Br	160	23,68 %		24,40 %
2 „ SO^4	192	28,40 %		29,29 %
2 „ H^2O	36	5,32 %		
	676	100,00		

Till reaktionsmedel förhåller det sig i allo såsom föregående salt.

Roseokoboltiakklorid.



Roseokoboltiakkloriden är i allmänhet ganska svår att erhålla tillfölje af den lätthet, hvarmed den öfvergår i purpureoklorid. Jag har erhållit den af det jodsvafvelsytrade roseosaltet genom att inleda klor en längre tid i dess lösning samt sedan tillsätta ett stort öfverskott koncentrerad saltsyra, då den utfaller såsom en röd kri-

stallinisk fällning. Blott en ringa del erhålles på så sätt; en stor del stannar i lösningen, och vid tvättning upplöses likaledes rätt mycket. Afdunstas lösningen, äfven innan saltsyra tillsättes, öfver vattenbad, öfvergår saltet till purpureoklorid, hvartill det ock vid frivillig afdunstning så småningom öfvergår.

Anal. 0,453 gr., torkadt vid 100° gaf:

0,133 Co^6O^7	innehållande	0,1044 Co	= 22,39 %
0,447 NH^4Cl	„	0,142 NH^3	= 31,35 %
0,723 AgCl	„	0,1788 Cl	= 39,47 %

Formeln fordrar:

2 at. Co	118	24,97 %
10 „ NH^3	170	34,66 %
6 „ Cl	213	39,66 %
2 „ H^2O	36	6,71 %
	537	100,00

Då klorinledningen afbröts omedelbart efter jodens utdrifning, bildades ej någon purpureoklorid vid lösningens frivilliga afdunstning. Först vid långt drifven koncentrerings afsatte sig en otydligt kristalliserande massa, hvilken analyserad lemnade följande resultat:

0,1865 gr., torkadt vid 100° gaf:

0,055 Co^6O^7	innehållande	0,0449 Co	= 22,48 %
0,186 NH^4Cl	„	0,0591 NH^3	= 34,69 %
0,203 AgCl	„	0,0502 Cl	= 26,94 %
0,086 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,0354 SO^4	= 19,00 %

Dessa resultat öfverensstämma mycket nära med formeln $\text{Co } 10 \text{ NH}^3.\text{Cl}^4.\text{O}^2.\text{SO}^2$, hvilken fordrar:

2 at. Co	118	22,43 %
10 „ NH^3	170	32,32 %
4 „ Cl	142	27,00 %
1 „ SO^4	96	18,25 %
	526	100,00

Som dock saltet ej hade ett homogent utseende, är det möjligt, att det varit en blandning af $\text{Co } 10 \text{ NH}^3.\text{Cl}^6$ och $\text{Co } 10 \text{ NH}^3.\text{Cl}^2.\text{O}^4.2\text{SO}^2$.

Roseokoboltiaknitrat.



Behandlas det jodsvafvelsyrade roseosaltet i vattenbads värme med öfverskott af salpetersyra, utdrifves såväl joden som svafvelsyran, och roseonitrat, olösligt i salpetersyra, afsätter sig som ett tegelrött pulver.

Anal. 1. 0,398 gr. torkadt vid 400° gaf:

0,094 Co^6O^7 innehållande 0,0694 Co = 17,19 %

0,305 NH^4Cl „ 0,097 MH^3 = 24,37 %

„ 2. 322 gr. gaf:

0,074 Co^6O^7 „ 0,0564 Co = 17,54 %

0,246 NH^4Cl „ 0,0782 NH^3 = 24,23 %

Formeln fordrar:

				medium af analyserna.
2 at. Co	448	46,95 %	17,35 %	
10 „ NH^3	470	24,42 %	24,30 %	
6 „ NO^3	372	53,45 %		
2 „ H^2O	36	5,18 %		
	696	100,00		

GIBBS och GENTH redogöra för tvenne salpetersyrade roseosalter, ett vattenhaltigt, tegelrött, erhållet i analogi med de öfriga roseosalterna samt ett vattenfritt, violett, hvartill det vattenhaltiga öfvergår vid långvarig kokning med salpetersyra. Såväl i utseendet som i de erhållna resultaten öfverensstämmer ofvan analyserade salt med det vattenhaltiga, ehuru man kunnat vänta, att åtminstone något vattenfritt hade bildats.

Roseokoboltiakkloridsulfatammoniumsulfat.



Som förut är nämnt, utdrifves ej allenast joden utan äfven svafvelsyran ur det jodsvafvelsyrade roseosaltet, då klor tillräckligt länge inledes i dess lösning. Helt olika blir reaktionens förlopp, då en tillräcklig mängd svafvelsyrad ammoniumoxid förefinnes i lösningen. Joden utdrifves äfven då ganska lätt, men klore ingår blott med en atom, under det att ett ammoniumdubbelsalt uppkommer. Vid de försök, jag anställt, har jag ej använt utkristalliseradt jodsvafvelsyrad salt, utan inledt klor i den ursprungliga roseolösningen, sedan genom frivillig afdunstning den fria am-

moniakten försvunnit, samt en stor del jodsvafvelsyradt roseosalt utkristalliserat. Sedan joden blifvit fränfiltrerad, koncentreras lösningen först öfver vattenbad, då, i den händelse kobolten varit förorenad af nickel, såsom den varit, som jag användt, nickeln vid afsvalning först utkristalliserar i föreningen: $\text{Ni.O}^2.2\text{SO}^2.0^2.(\text{NH}^4)^2+6\text{H}^2\text{O}$. Sedan nickeln afsatt sig, lemnas lösningen att frivilligt afdunsta, då stora kvadrat-oktaëdriska kristaller erhållas.

Anal. 1. 0,3485 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,066 Co^6O^7	innehållande	0,0503 Co	= 14,44 %
0,277 NH^4Cl	„	0,088 NH^3	= 25,22 %
0,064 AgCl	„	0,0458 Cl	= 4,54 %
0,4 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,1646 SO^4	= 47,23 %

„ 2. 0,509 gr. gaf:

0,098 Co^6O^7	„	0,0747 Co	= 14,68 %
0,395 NH^4Cl	„	0,1266 NH^3	= 24,89 %
0,094 AgCl	„	0,0232 Cl	= 4,56 %
0,5685 $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$	„	0,2343 SO^4	= 46,46 %

Formeln fordrar:

				medium af analyserna.
2 at. Co	118	14,46 %	14,56 %	
12 „ NH^3	204	24,96 %	25,05 %	
4 „ SO^4	384	47,04 %	46,85 %	
1 „ Cl	35,5	4,35 %	4,55 %	
3 „ H	3	0,37 %		
4 „ H^2O	72	8,82 %		
		846,5	100,00	

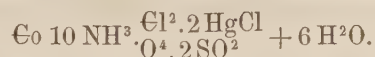
Saltet löses lätt i vatten samt sönderdelas ej vid kokning.

Surt och neutralt kromsyradt kali, fosforsyradt natron samt oxalsyrad ammoniumoxid åstadkomma ej fällningar.

Kalium jerncyanur och kaliumjerncyanid göra lösningen oklar, utan att fällning uppkommer.

Likasom förhållandet är med de öfriga roseosalterna, uppkommer purpureoklorid, då saltet kokas med salmiak och saltsyra.

Roseokoboltiaksulfatkloridqviksilfverklorid.



Qviksilfverklorid åstadkommer uti en lösning af föregående salt sällan straxt någon märkbar fällning, först efter flitig omskakning afsätter sig en tegelröd, kristallinisk fällning.

Anal. 1. 0,694 gr. torkadt vid 400° gaf:

0,297 NH ⁴ Cl	innehållande	0,0944 NH ³	= 13,66 %
0,268 HgS	„	0,234 Hg	= 33,43 %
0,467 AgCl	„	0,1155 Cl	= 16,71 %
0,27 Ba.O ² .SO ²	„	0,1113 SO ⁴	= 16,10 %

„ 2. 0,411 gr. gaf:

0,175 NH ⁴ Cl	„	0,0556 NH ³	= 13,55 %
0,16 HgS	„	0,1379 Hg	= 33,52 %
0,281 AgCl	„	0,0695 Cl	= 16,88 %
0,159 Ba.O ² .SO ²	„	0,0655 SO ⁴	= 15,95 %

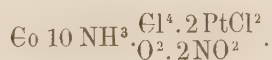
Formeln fordrar:

medium af
analyserna.

2 at. Co	118	9,83 %	
10 „ NH ³	170	14,15 %	13,60 %
2 „ Hg	400	33,30 %	33,50 %
6 „ Cl	213	17,74 %	16,79 %
2 „ SO ⁴	492	45,99 %	46,04 %
6 „ H ² O	108	8,99 %	
	120	100,00	

Saltet löses i varmt vatten samt utkristalliserar derur i små, ljusröda, sneda prismor. Med de vanliga reaktionsmedlen erhållas qviksilfrets reaktioner.

Purpureokoboltiaknitratkloridplatinaklorid.



Ofvanstående salt erhålles som en gulröd kristallinisk fällning, då platinaklorid och något saltsyra sättes till en lösning af roseonitrat. Fällningen framkommer dock sällan förr än efter någon tids omskakning.

Anal. 1.	0,568 gr. torkadt vid 400° gaf:		
	0,78 AgCl	innehållande	0,1929 Cl = 33,80 %
„ 2.	0,388 gr. gaf:		
	0,123 Pt		= 34,70 %
	0,4 Co.O ² .SO ²	„	0,0383 Co = 9,87 %
„ 3.	0,173 gr. gaf:		
	0,056 Pt		= 32,38 %
	0,042 Co.O ² .SO ²	„	0,0464 Co = 9,34 %

Formeln fordrar:

medium af
analyserna.

2 at. Co	448	9,58 %	9,59 %
10 „ NH ³	170	13,79 %	
2 „ Pt	394,8	32,02 %	32,04 %
12 „ Cl	426	34,55 %	33,80 %
2 „ NO ³	124	10,06 %	
	4232,8	100,00	

BRAUN ⁸⁾ har i afsigt att undersöka roseokloridens dubbelsalt med platinaklorid på ofvannämnde sätt framställt denna förening, åt hvilken han gifvit formeln: $3(5\text{NH}^3\text{Co}^2\text{Cl}^3) + 4\text{PtCl}^2$. Han antog för gifvet, att den var identisk med det af GIBBS och GENTH genom roseokloridens fällning med platinaklorid erhållna saltet, samt ansåg följaktligen, att deras undersökningar varit felaktiga. Han har likväl ej bestämt kloren utan blott gemensamma vigten af kobolten och platinan, med hvilken bestämning flera formler äro möjliga, bland andra äfven ofvanstående. Möjligt är, att såväl mängden af platinaklorid och saltsyra som ock lösningens värmegrad hafva inflytande på föreningens sammansättning. Så skulle efter all sannolikhet purpureokloridens dubbelsalt med platinaklorid erhållas i den händelse lösningen kokades.

Roseokoboltnitratkloridqviksilfverklorid.



Under samma omständigheter, som platinaklorid åstadkommer fällning i en lösning af roseonitrat, förorsakar äfven qviksilfverklorid en tegelröd kristallinisk fällning, ehuru med något olika sammansättning.

⁸⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. Band. CXXV.

Anal. 1. 0,46 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,168 NH^4Cl innehållande 0,0534 $\text{NH}^3 = 11,64\%$

0,228 HgS „ 0,1966 $\text{Hg} = 42,73\%$

0,422 AgCl „ 0,1044 $\text{Cl} = 22,69\%$

„ 2. 0,322 gr. gaf:

0,116 NH^4Cl „ 0,0369 $\text{NH}^3 = 11,46\%$

0,1601 HgS „ 0,138 $\text{Hg} = 42,85\%$

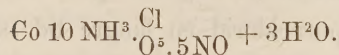
0,292 AgCl „ 0,722 $\text{Cl} = 22,12\%$

Formeln fordrar:

medium af
analyserna.

2 at. Co	118	8,53 %	
10 „ NH^3	170	12,18 %	11,55 %
3 „ Hg	600	43,04 %	42,79 %
9 „ Cl	319,5	22,92 %	22,55 %
3 „ NO^3	186	13,33 %	
	1393,5	100,00	

Roseokoboltiakkloridnitrit.



GIBBS ⁹⁾ har lemnat en kort redogörelse för ett salt, som han kallar flavokobol-
tiakklorid, sammansatt enligt formeln: $\text{Co } 10 \text{ NH}^3 \cdot \text{O}^{\frac{1}{2}} \cdot 4 \text{ NO}$. Han säger sig hafva er-
hållit detta salt genom att till en varm lösning af purpureoklorid sätta salpetersyrligt
kali i öfverskott samt något ättiksyra, då lösningen skulle antaga en gul färg samt
vid afsvalning afsätta gula kristaller af flavosaltet. Ehuru jag förfarit såsom GIBBS
föreskrifvit, har det dock ej lyckats mig att erhålla denna förening. Den violetta
lösningen antog en obetydligt i gult stötande röd färg samt afsatte röda kristaller,
hvilkas sammansättning tyckes öfverensstämma med ofvanstående formel.

Anal. 1. 0,426 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,112 Co^6O^7 innehållande 0,0853 $\text{Co} = 20,03\%$

0,367 NH^4Cl „ 0,1167 $\text{NH}^3 = 27,40\%$

0,103 AgCl „ 0,0255 $\text{Cl} = 5,98\%$

⁹⁾ Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft zu Berlin 1869.

Anal. 2. 0,478 gr. gaf:

0,046 Co^6O^7	innehållande	0,03508 Co	= 49,77 %
0,155 NH^4Cl	„	0,0492 NH^3	= 27,64 %
0,044 AgCl	„	0,01044 Cl	= 5,69 %

Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	448	49,43 %	49,90 %
10 „ NH^3	170	27,98 %	27,50 %
4 „ Cl	35,5	5,84 %	5,78 %
5 „ NO^2	230	37,86 %	
3 „ H^2O	54	8,89 %	
	607,5	100,00	

Kristallerna äro temligen stora, men hörnen och kanterna äro så afrundade, att systemet svårigen låter bestämma sig.

Platinaklorid ger genast en gulröd kristallinisk fällning.

Quicksilfverklorid ger ej fällning.

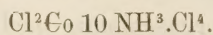
Surt och neutralt kromsyradt kali åstadkomma genast gula fällningar.

Fosforsyradt natron och *oxalsyrad ammoniumoxid* ge ej fällningar.

Kaliumjernercyanur och *kaliumjernercyanid* göra lösningen oklar.

Kokas lösningen af purpureoklorid en längre tid, sedan salpetersyrligt kali och ättiksyra blifvit tillsatt, så antager den slutligen en gul färg samt afsätter gula kristaller, hvilka dock ej innehålla någon klor. I en analys, som öfver dem anställdes erhöles 48,48 % kobolt samt 25,74 % ammoniak, hvilka resultater något så när öfverensstämma med formeln $\text{Co } 10 \text{ NH}^3 \cdot \text{O}^6 \cdot 6 \text{ NO} + 5 \text{ H}^2\text{O}$, hvilken fordrar 48,06 % kobolt samt 26 % ammoniak.

Purpureokoboltiakklorid.



Purpureokloriden, som, hvad den empiriska sammansättningen beträffar, blott deri skiljer sig från roseokloriden, att den ej innehåller något vatten, uppkommer ofta jemte roseoklorid vid ammoniakalisk koboltklorurs oxidering i luften. Lättast och renast erhålles den genom att koka rosesalterna med saltsyra och klorammonium, då den utfaller som ett violett kristalliniskt pulver. Af det ofvanbeskrifna jodsvafvelsyrade rosesaltet har jag på detta sätt erhållit den.

Anal. 1. 0,524 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,163 Co^6O^7	innehållande	0,1243 Co	= 23,66 %
0,55 NH^4Cl	„	0,1749 NH^3	= 33,59 %
0,892 AgCl	„	0,2205 Cl	= 42,33 %

„ 2. 0,304 gr. gaf:

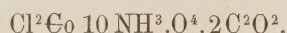
0,095 Co^6O^7	„	0,0724 Co	= 24,05 %
0,315 NH^4Cl	„	0,1002 NH^3	= 33,25 %
0,514 AgCl	„	0,1271 Cl	= 42,22 %

Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	118	23,55 %	23,95 %
10 „ NH^3	170	33,93 %	33,42 %
6 „ Cl	213	42,52 %	42,28 %
	501	100,00	99,65

Af lätt insedda skäl förvexlades purpureokloriden till en början med roseoklorid, under hvilket namn den af FREMY beskrifves. Tillfölje af dessa salters öfverensstämmelse i sammansättning har äfven sedermera ej någon väsentlig skillnad mellan dem blifvit gjord. Den ovanliga fasthet, hvarmed tvenne kloratomer i purpureokloriden ingå, så att de till ock med af silfversalter ej förr än vid kokning fullständigt afskiljas, likasom ock purpureokloridens dubbelsalter med platinaklorid och qvicksilfverklorid, hänvisa dock otvetydigt på en deruti olika konstitution, att tvenne kloratomer i purpureokloriden böra anses i radikalen ingå.

Purpureokoboltiakkloridoxalat.



GIBBS och GENTH äro de ende, så vidt mig är bekant, hvilka framställt och lemnat beskrifning öfver detta salt. De erhöilo det genom att till en varm, koncentrerad lösning af purpureoklorid sätta oxalsyrad ammoniumoxid, då vid afsvalning saltet afsatte sig i långa violetta nålar. Dess sammansättning ansågo de vara: $5 \text{NH}^3\text{Co}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{C}^2\text{O}^3 + 3 \text{HO}$. Till följe af hvad ofvan om purpureokloriden är nämndt, vore reaktionen något ovanlig, så framt denna af GIBBS och GENTH uppgifna formel vore riktig. All anledning är att antaga, att tvenne kloratomer ej deltaga i reaktionen, och så har också förhållandet visat sig vara. På sätt GIBBS och GENTH föreskrifva, har jag framställt ofvanstående salt, hvilket till sitt yttre utseende full-

komligt öfverensstämde med det af dem beskrifna, så att något tvifvel om salternas identitet ej rätt gerna kan ifrågakomma.

Anal. 1. 0,367 gr. torkadt vid 100° gaf:

0,109 Co^6O^7	innehållande	0,0834 Co	= 22,64 %
0,363 NH^4Cl	,,	0,1158 NH^3	= 31,55 %

„ 2. 0,397 gr. gaf:

0,117 Co^6O^7	,,	0,0892 Co	= 22,47 %
0,393 NH^4Cl	,,	0,125 NH^3	= 31,49 %
0,215 AgCl	,,	0,0534 Cl	= 13,37 %
0,149 $\text{Ca.O}^2.\text{C}^2\text{O}^2$	som motsvarar	0,1314 C^2O^4	= 33,02 %

„ 3. 0,151 gr. smält med kali gaf:

0,08 AgCl	innehållande	0,0198 Cl	= 13,11 %
-----------	--------------	-----------	-----------

Formeln fordrar:

			medium af analyserna.
2 at. Co	118	22,06 %	22,55 %
10 „ NH^3	170	31,77 %	31,52 %
2 „ Cl	71	13,27 %	13,24 %
2 „ C^2O^4	176	32,90 %	33,02 %
	535	100,00	100,33

Ehuru till sin empiriska sammansättning ej afvikande från roseosalterna bör det dock ej bland dem räknas af samma skäl, som nämnt är vid purpureokloriden, med hvilken det till sammansättningen fullkomligt öfverensstämmer. Från de öfriga hittills kände purpureosalterna skiljer det sig deremot rätt mycket, vare sig man uppfattar dessa som basiska roseosalter eller anser den 4-atomiga radikalen: $\text{OCo } 10 \text{ NH}^3$ uti dem ingå.